

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-032372

(43)Date of publication of application : 25.02.1983

(51)Int.Cl.

H01M 6/16  
// H01M 4/06

(21)Application number : 56-131130

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1981

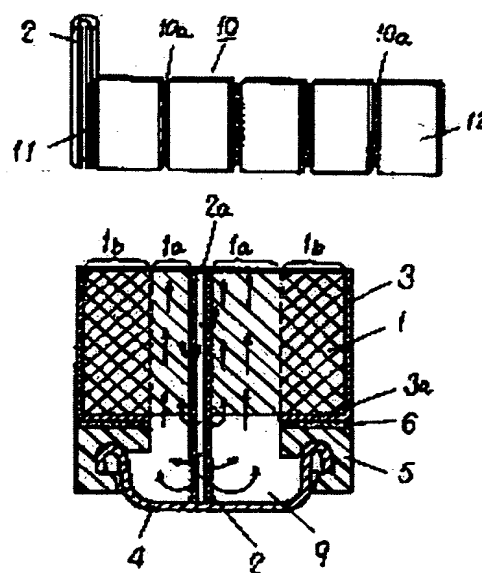
(72)Inventor : SHINAGAWA TOMOYUKI  
OGURO HIDE SUKE  
INOUE KOICHI  
KOBAYASHI SHIGEO  
OKAZAKI RYOJI

(54) CELL

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To make the quality uniform by forming the liquid path in the negative plate conducting between the front and rear thereby facilitating the permeation of the electrolyte permeated to the plate group at the inner-circumferential section to the plate group at the outer-circumference thus facilitating the liquid injection of the electrolyte to the plate group.

**CONSTITUTION:** The negative plate 10 is constituted of a current collecting board 11 having many openings where one end is spot welded to the side face of the current collecting rod 2 and a metal lithium board 12 pressed to its one face, where an exposed groove 10a of the current collecting board 11 is formed except a portion of lithium. The electrolyte to be injected to the space through the liquid path 2a of the current collecting rod 2 will permeate from the end face of the plate group exposed to the space 9 at the inner-circumferential section 1a of the plate group 1 while the groove 10a in the negative pole 10 will function as the liquid path for sucking the liquid. The liquid will permeate through the opening in the current collecting board 11 to the outer-circumferential section 1b of the plate group to improve the permeation speed of the liquid, thus to shorten the liquid injection process thereby the sufficient amount of electrolyte for the plate group can be impregnated uniformly.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

// G 03 G 5/02  
G 03 G 5/04  
5/06  
5/14

識別記号

102  
112  
101  
101

庁内整理番号

7381-2H  
7124-2H  
7124-2H  
7381-2H

⑭ 公告 昭和58年(1983) 7月12日

発明の数 1

(全 7 頁)

⑮ 静電写真感光装置

⑯ 特 願 昭53-115735

⑰ 出 願 昭53(1978) 9月20日

⑱ 公 開 昭54-58445

⑲ 昭54(1979) 5月11日

優先権主張 ⑳ 1977年 9月29日㉑ 米国 (US) ㉒

837666

㉓ 発 明 者 ドナルド・シー・ヴォン・ヘネ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14450 フェアポート・ネトルクリ  
ーク・ロード82

㉔ 発 明 者 ジョセフ・ワイ・シー・チュー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14450 フェアポート・フェアファイ  
ールド・ドライブ37

㉕ 発 明 者 イーナン・チエン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14580 ウェブスター・マジエステ  
イツク・ウェイ1220

㉖ 発 明 者 ロバート・エヌ・ジョーンズ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14450 フェアポート・サウス・リ  
ッジ・トレイル118

㉗ 出 願 人 ゼロックス コーポレーション  
アメリカ合衆国コネチカット州ス  
タムフォード・(番地なし)

㉘ 代 理 人 弁理士 中村 稔 外 4 名

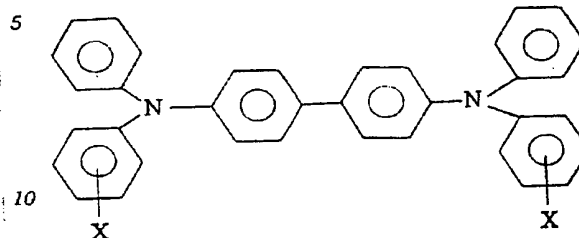
㉙ 参考文献

特 開 昭51-343 (JP, A)

㉚ 特許請求の範囲

1 下から順に(a)導電性基層と、(b)該基層上の層  
内へ正孔を注入することができる物質の層と、(c)  
該正孔注入物質の層と接触している正孔移送層と、  
(d)この正孔移送層と接触している電荷発生物質の  
層と、(e)この電荷発生物質層を被覆している絶縁

性有機樹脂層とから構成され、前記正孔移送層は、  
高絶縁性の有機樹脂と、該樹脂中に分散された電  
氣的に活性な物質であつて、一般式



(但し、Xは、オルトCH<sub>3</sub>、メタCH<sub>3</sub>、パラ  
CH<sub>3</sub>、オルトCl、メタClまたはパラClであ  
る)を有する窒素含有物質の小分子との組合せか  
ら成り、この樹脂と窒素含有物質との組合せが、  
可視光線に対して実質的に無吸収性であるが、該  
移送層に接触する前記電荷発生層から光励起によ  
つて発生した正孔と、注入物質層から電氣的に誘  
起された正孔とを注入することができるようにな  
っていることを特徴とする静電写真複写用層状感  
光装置。

発明の詳細な説明

本発明は、静電写真複写機、詳しくいうと新規  
な静電写真感光装置に関する。

米国特許第 2 2 9 7 6 9 1 に初めて開示された  
電子写真技術は、通常感光体と称する感光性プレ  
ートの面上に静電潜像を形成することから成って  
いる。該感光体は、表面上に光導電性絶縁物質の  
層を有する光導電性基層から成っている。通常、  
基層と光導電性層との間に薄い障壁層があり、プ  
レート面を帯電したときに電荷が基層から光導電  
性層へ入り込むのを防止する。

動作において、プレートは雲状のコロナイオン  
にさらされることにより暗中で帯電され、明暗像  
で露光されて感光体を選択的に放電させて暗領域  
に対応する潜像を残すことにより像形成される。

静電潜像は、プレート面をトナーとして知られる検電性マーキング物質と接触させて該トナーを静電的吸引力により潜像に付着させることにより現像される。トナー像を紙等の転写部材に転写し該トナーをその紙に順次定着させることにより永久的なコピーが形成される。

ある型の静電写真感光体は、その表面に、絶縁性有機樹脂の層で被覆された感光性物質の層を有する導電性基層から成っている。この型の感光体に像形成する種々の方法が、フォトグラフィックサイエンスアンドエンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 第18巻、第3号、1974年5月/6月号、第254頁ないし第261頁に掲載されたマーク (Mark) 氏の論文に開示されている。マーク氏が桂川方式及びキャノン方式と称する方法は、基本的には4つの工程に分けることができる。第1の工程は絶縁性被覆を帯電することである。これは、通常多数電荷キャリアの極性と反対の極性をもつ直流コロナに露出することにより達成される。n型光導電体を用いた場合のように、正電荷を絶縁性層の表面に印加すると、光導電性基層に負電荷が誘起されて、光導電体内へ注入されて絶縁性層と光導電性層との間の界面において捕獲され、その結果初期電位だけが絶縁性層の両端に印加される。次に帯電したプレートが明暗像パターンで露光され、同時にその表面に交流電気(キャノン)又は初期静電荷の極性と反対の極性の直流電気(桂川)のいずれかによる電界を印加する。次にそのプレートは活性放射線により一様露光されて絶縁性被覆層の両端にかかる電位により現像可能な像を形成し、同時に光導電性層の両端にかかる電位を零に減少させる。マーク氏の論文に記載された他の方式、すなわちホール(Hall)及びバタフィールド(Butterfield)方式では、初期電圧の極性は、多数電荷キャリアと同符号であり、消去の場合には逆の極性が用いられる。

初めに被覆層の両面に電圧を印加しなければならない方法、たとえば、キャノン方式の第1工程では、多数キャリアの注入接触か又はキャリアの内部発生能力又はアンビポーラ(Ambipolar)光導電性層を用いなければならない。初期電圧極性が多数キャリアの反対符号である方法では、多数キャリアの注入接触、キャリアの内部発生能力又

はアンビポーラ光導電性層が必要である。

本発明の目的は、表面上に絶縁性有機樹脂の層を有する新規な静電写真感光装置を提供することである。

さらに、本発明の目的は、機械的に可撓性であり、かつ最適な費用で容易に組立てることのできる装置を提供することである。

さらに、本発明の目的は、電氣的に活性な構成要素に対して機械的、化学的、及び電氣的な保護を与える装置を提供することである。

本発明の別の目的は、該装置に改良した暗注入効率を与えることである。

本発明は、静電写真複写に用いる層状感光装置であり、該感光装置は、下から(a)導電性基層と、(b)表面上にある層内へ正孔を注入することができる物質と、(c)この正孔注入物質の層と作動接触する正孔移送層と、(d)この移送層と作動結合している電荷発生物質の層と、(e)この電荷発生物質層を被覆している絶縁性有機樹脂層とから成り、前記正孔移送層は、電氣的活性物質を分散した電氣的に不活性な有機樹脂から成っており、その樹脂は、可視電磁放射線に対して無吸収性であるが、接触する前記電荷発生層からの光励起された正孔と注入物質層から電氣的に誘起された正孔を注入することができるようになっている。

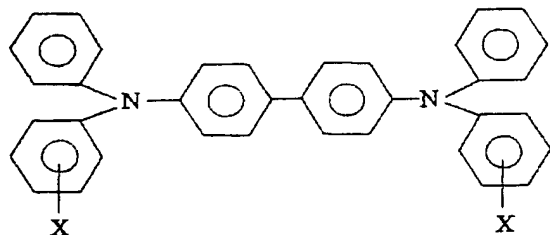
本発明は、プラスチック薄膜上に可撓性ベルト状で組立てられ、寿命が長く、全色感度を与えかつ高速であるような新規な、被覆された静電写真感光体である。第1図に図示される装置の構造は、表面上に、正孔移送物質15の層で被覆された正孔注入物質13の層を有する導電性基層11から成っている。電荷移送層は、表面に光導電性電荷発生物質17の薄層を有し、該薄層は比較的厚い絶縁性有機樹脂の層19で被覆されている。

注入層13及び電荷発生層17は、電界の影響により電荷キャリアを移送層内へ注入することができなければならないが、注入層13は暗中で、電荷発生層は光により励起される。注入された電荷キャリアの符号は、移送層の多数キャリアの符号と一致、すなわちここでは正でなければならない。電荷発生層17と絶縁性樹脂19との間の界面は、暗帯電工程の間電荷を捕獲することができなければならない。

好ましい実施例では、この移送層は、高い絶縁

5

性有機樹脂内に分散した次の式で示される分子から成っている。



この電荷移送層は、米国特許出願第716403号明細書に詳細に説明されているが、使用するスペクトル領域、すなわち可視光に対して実質的に無吸収性であるが、電荷発生層からの励起した正孔及び注入界面からの電氣的に誘起した正孔を注入することができる点において「活性」である。高い絶縁性樹脂は、不適当な暗減衰を防止するよう少なくとも  $10^{12}$  オーム・cm の抵抗を有するが、この樹脂物質は、注入層又は発生層から励起された正孔の注入を必ずしも支持することができるとは限らず、また、この物質を介してこれらの正孔を移送することはできない。しかしながら、この樹脂は、前式に対応する置換 N・N・N'・N'-テトラフェニル-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミンを10ないし75重量パーセント含むとき電氣的に活性となる。この式に対応する化合物は、N・N'-ジフェニル-N・N'-ビス(アルキルフェニル)-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミンと呼んでもよく、このアルキルは、2-メチル、3-メチル及び4-メチルのグループから選択される。クロロ置換の場合には、化合物は、N・N'-ジフェニル-N・N'-ビス(ハロフェニル)-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミンと呼ばれ、そのハロゲン原子は2-クロロ、3-クロロ又は4-クロロである。

電荷移送層15は、内部にN・N'-ジフェニル-N・N'-ビス(2-メチルフェニル)-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミン、N・N'-ジフェニル-N・N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミン、N・N'-ジフェニル-N・N'-ビス(4-メチルフェニル)-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミン、N・N'-ジフェニル-N・N'-ビス

6

(3-クロロフェニル)-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミン及びN・N'-ジフェニル-N・N'-ビス(4-クロロフェニル)-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミンであつてもよい置換N・N・N'・N'-テトラフェニル-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミンを約10重量パーセントないし75重量パーセント分散させた透明でかつ電氣的に不活性な有機樹脂物質から成る。置換N・N・N'・N'-テトラフェニル-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミンを電氣的に不活性な有機樹脂物質に加えることにより、注入層すなわち励起層からの励起された正孔の注入を補助することができる電荷移送層を形成する。移送層の厚さは、通常、約20ミクロンないし40ミクロンであるが、この範囲以外の厚さも用いられる。以上電氣的に活性な好ましい材料を詳細に説明した。電氣的に不活性な樹脂内に分散されて正孔を移送する層を形成することができる電氣的に活性な小さな分子は、トリフェニルメタン、ビス-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、4'・4''-ビス(ジエチルアミノ)-2'・2''-ジメチルトリフェニルメタン、ビス-4-(4-ジエチルアミノフェニル)フェニルメタン、及び4・4'-ビス(ジエチルアミノ)-2・2'-ジメチルトリフェニルメタンから成っている。

移送層15は、米国特許第3121006号明細書に記載の透明で電氣的に不活性な樹脂物質から成るのがよい。樹脂結合剤は、前式に対応する10重量パーセントないし75重量パーセントの活性物質を含み、好ましくは40重量パーセントないし50重量パーセントがよい。結合剤として有益な代表的な有機樹脂物質は、ポリカルボネート、アクリレートポリマー、ビニルポリマー、セルロースポリマー、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリアミド、ポリウレタン及びエポキシ並びにそれらのブロック、ランダム又は交互のコポリマーから成っている。電氣的に不活性な好ましい結合剤物質は、約20000ないし約100000の分子量(Mw)を有し、特に、約50000ないし約100000の範囲内にあるのが好ましい。電荷注入層13は、移送層15と基層11との間に有り、静電荷が装置の表面に印加されるとき注入正孔を移送層内へ作用させるようになつている。第2a図を参照すると、装置に負電荷を印加した

場合が図示されている。このような帯電時に、正孔が基体から基体と注入層との間にある界面へ誘起されて移送層内へ注入され、絶縁層と電荷発生層との間の界面に移動して絶縁層の両面に加わる電界を形成する。代表的な電荷注入物質は、金及びグラフアイトである。ニッケル基体を用いたようなある装置では、導電性基体は、正孔移送物質の層と注入界面を形成し、別個の注入層を必要としない。

注入物質の層が付着する導電性基体は、適当な導電性物質から作られてよい。それは、平面プレート又はドラム状装置を用いる場合のように堅くてよいが、もちろんエンドレスベルトの形状の感光体に用いる場合には可撓性でなければならない。この装置では、連続的で可撓性のニッケルベルト又はアルミニウム蒸着マイラー(Mylar)等の金属蒸着ポリマーのウェブ又はベルトを用いてもよい。金の場合における蒸着や、グラフアイトの場合における溶剤付着を通常0.1ミクロンないし5ミクロンの範囲の厚さまで行なうことにより基体に注入界面が加えられる。移送層は、通常溶剤コーティング技術により電荷注入層の上に付着される。

感光装置の初期帯電後、正の直流コロナ又は正バイアスされた交流コロナで2次帯電され、それと同時に像形状で露光されて第2b図に図示するように装置の表面電位を零にする。この図では、電荷分布は、絶縁被覆層と電荷発生層/移送層/界面の組合せに対して等しい容量値をもつと仮定して図示されている。

電荷発生光導電性物質は、電荷移送層の露光表面上へ蒸着されている。発生層が光励起により電荷キャリア(電子-正孔対)を発生し、正孔を正孔移送層内へ注入する。これは、第2c図により図示されており、該構造体の右側は露光部分を示す、左側は非露光部分を示している。適当な光導電性電荷発生物質は、三方晶系セレン、セレン・テルル合金、 $As_2Se_3$ 、非晶質セレン、フタロシアニン等の有機光導電体、及び電荷キャリアを光励起によつて発生することができる他の有機染料から成っている。電荷発生層は、通常0.1ミクロンないし5ミクロンの厚さまで与えられ、その厚さは0.2ミクロンないし3ミクロンが好ましい。

本発明の感光体の最上層を構成する絶縁性樹脂

は、摩耗に対する高い抵抗と、高い電気抵抗率とを有し、かつ活性放射線に対して半透過性又は透過性であるとともに静電荷を結合することができる有機樹脂であるのが好ましい。使用してもよい樹脂の例は、ポリスチレン、アクリル及びメタクリルポリマー、ビニル樹脂、アルキド樹脂、ポリカルボネート樹脂、ポリエチレン樹脂及びポリエステル樹脂である。絶縁層の厚さは、少なくとも10ミクロンであるが、それは通常約20ミクロンないし約50ミクロンである。

この装置の動作は第2a図ないし第2e図により示されている。その装置の表面上に潜像を形成する1つの方法において、装置の表面は、負極性のコトロンを用いて一次帯電される。次に、反対極性のコトロンを用いて二次帯電し、同時に第2b図により示されたように装置を像露光する。像形成方法の結果は、第2c図により図示され、装置の右側は、完全に放電するのに十分な光で露光されてしまっており、左側は暗部のまま残る。第2d図及び第2e図により示されるように、全面照射により絶縁物質の層の両面に現像可能なコントラスト電位が形成される。

さらに、本発明を以下の実施例により説明する。

#### 25 実施例 1

本発明による感光装置は、次のように形成される。

厚さ0.2 $\mu$ の金の薄層がアルミニウム基体上に真空蒸着され正孔注入界面を形成する。50重量パーセントの小分子N・N'-ジフェニル-N・N'-ビス(4-メチルフエニル)-[1・1'-ビフェニル]-4・4'-ジアミンをマクロロン(Makrolon)ポリカルボネートが、この金注入層上に溶剤被覆される。60重量パーセントのポリ(ビニルカルバゾール)内に分散された40重量パーセントの粒子状三方晶系セレンから成る3 $\mu$ の電荷発生層が溶剤付着技術により電荷移送層上加えられる。マイラー(Mylar)ポリエステルの厚さ2.5 $\mu$ の層が、積層により電荷発生層上加えられて絶縁被覆層として作用する。

第3図は、第4図に示した実験装置を用いて作成された電子写真放電曲線を表わす。第4図では、ドラム21は、帯電コトロン23、(同時に像露光し感光装置を2次帯電する手段から成る)露

9

光ステーション25、全面照射ステーション27及び消去ステーション29を通過して時計回り方向に回転する。像露光ステーションには、キセノンランプと+500ボルトの直流バイアス電圧によりバイアスされた周波数60 Hz、実効値約7 KVの交流コロトロンが備えられており、一方、消去コロトロンは、+500 Vの直流バイアス電圧でバイアスされた周波数400 Hz、実効値約7 KVの交流コロトロンから成る。

曲線Aは、正帯電、露光及び消去から成る標準の電子写真装置を用いて作用された。この実験においては、装置の上部における高い正キャリアの移動度や励起のために正帯電が用いられた。(第4図の $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$ 及び $P_5$ で示したように)プローブを用いて5箇所の電圧が測定された。第3図に示されたデータはプローブ4( $P_4$ )によるものである。これらのデータでは、露光時のシャント装置がオフにされ消去は、タングステンランプにより達成された。曲線B及びCのデータは、前述した帯電、像露光及び同時再帯電、全面露光及び消去方法を用いて作成された。この装置では、装置の表面電位は、 $P_2$ により測定される

10

ように露光ステーション25において零ボルトに切換えられる。初期帯電は、負、すなわちこの実験の多数電荷キャリアの符号と反対である。曲線B及びCのデータは負電位であり、全面露光後に得られる。消去は、同時露光/シャット装置を用いて実現された。

3つの曲線は、すべて高い現像領域に対応する高現像電位を表している。そのデータは、 $P_5$ における測定により決定された残留電圧形成や、大きな現像電位の持続なしで循環方式で作成された。図面の簡単な説明

第1図は、本発明による層状の感光装置の構造を示す図である。第2a図ないし第2e図は、第1図の装置の動作を示す図である。第3図は、電子写真放電曲線を示す図である。第4図は、実験用の像形成ドラムの図である。

11……基層、13……正孔注入層、15……正孔移送層、17……電荷発生層、19……絶縁有機樹脂、21……ドラム、23……帯電コロトロン、25……露光ステーション、27……全面照射ステーション、29……消去ステーション。

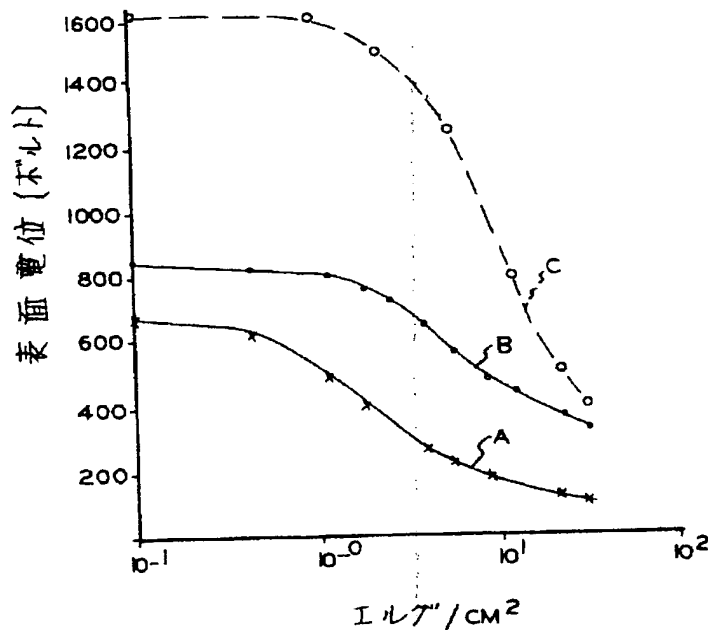


FIG. 3

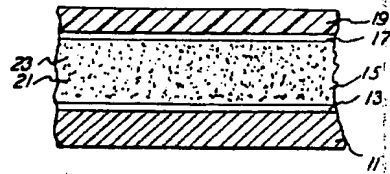


FIG. 1

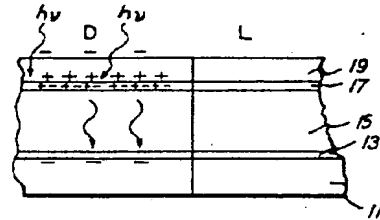


FIG. 2d

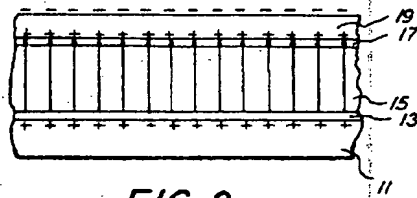


FIG. 2a

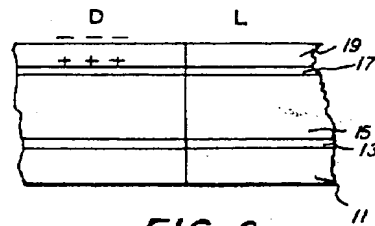


FIG. 2e

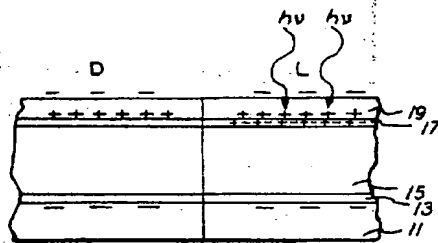


FIG. 2b

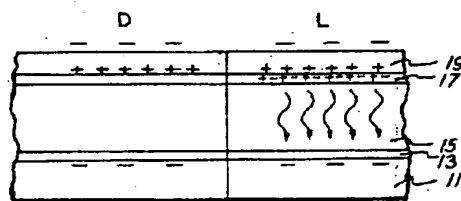


FIG. 2c

